

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2000086232  
PUBLICATION DATE : 28-03-00

APPLICATION DATE : 16-09-98  
APPLICATION NUMBER : 10261594

APPLICANT : MITSUI CHEMICALS INC;

INVENTOR : TAN JUNJI;

INT.CL. : C01B 33/44 C08K 3/34 C08L 67/02

TITLE : MODIFIED SHEET SILICATE, ITS PRODUCTION, POLYESTER RESIN COMPOSITION CONTAINING SAME AND ITS PRODUCTION

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a modified sheet silicate highly dispersible in a polyester resin and to produce a polyester resin compsn. in which gas barrier property and mechanical strength is improved without deteriorating transparency despite the presence of the sheet silicate.

SOLUTION: The modified sheet silicate (C) consists of 100 pts.wt. sheet silicate (A) and 20-1,000 pts.wt. polyester resin (B) having dicarboxylic acid residue having a metal sulfonate group as a substituent, wherein the dicarboxylic acid residue consists of 15-100 mol% arom. dicarboxylic acid residues and 85-0 mol% other dicarboxylic acid residues, and a diol residue consisting of 20-100 mol% alkylene glycol residues and 80-0 mol% other diol residues. The modified sheet silicate C is obtd. by mixing the sheet silicate A with the polyester resin B in water and subsequently drying the mixture. The modified sheet silicate C is mixed with starting materials for a polyester resin and is subjected to a melt polycondensation reaction to obtain the objective polyester resin compsn. (D) in which the sheet silicate is satisfactorily dispersed.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-86232

(P2000-86232A)

(43) 公開日 平成12年3月28日 (2000.3.28)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーム (参考)
C 0 1 B 33/44		C 0 1 B 33/44	4 G 0 7 3
C 0 8 K 3/34		C 0 8 K 3/34	4 J 0 0 2
C 0 8 L 67/02		C 0 8 L 67/02	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-261594

(22) 出願日 平成10年9月16日 (1998.9.16)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 丹 淳二

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井化学株式会社内

Fターム (参考) 4C073 BA03 BA04 BA05 BA63 BB18

BB25 BB71 BB73 BD16 CA06

CN04 FA01 FA09 FB01 FB41

GA06 UB60

4J002 CF141 DJ006 FD030 GG01

(54) 【発明の名称】 変性層状珪酸塩およびその製造方法、それを含有するポリエステル樹脂組成物およびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 ポリエステル樹脂において高度に分散せしめることができる変性層状珪酸塩およびその製造方法、層状珪酸塩を含有しながら透明性を損なうことなく、ガスバリア性、機械的強度を向上させたポリエステル樹脂組成物およびその製造方法を提供する。

【構成】 本発明の変性層状珪酸塩 (C) は、層状珪酸塩 (A) 100重量部と、スルホン酸金属塩基を置換基に持つ芳香族ジカルボン酸残基15~100モル%とその他のジカルボン酸残基85~0モル%とからなるジカルボン酸残基と、アルキレングリコール残基20~100モル%とその他のジオール残基80~0モル%とからなるジオール残基を有するポリエステル樹脂 (B) 20~1000重量部とからなる。該変性層状珪酸塩 (C) は、上記 (A) と (B) とを水中で混合したのち、乾燥することにより得られる。得られた変性層状珪酸塩 (C) とポリエステル樹脂の原料を混合し、熔融重縮合反応を行うことにより、層状珪酸塩の分散状態が良好なポリエステル樹脂組成物 (D) が得られる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 層状珪酸塩（A）100重量部と、スルホン酸金属塩基を置換基に持つ芳香族ジカルボン酸残基15～100モル%とその他のジカルボン酸残基85～0モル%とからなるジカルボン酸残基と、アルキレングリコール残基20～100モル%とその他のジオール残基80～0モル%とからなるジオール残基を有するポリエステル樹脂（B）20～1000重量部とからなる変性層状珪酸塩（C）。

【請求項2】 ポリエステル樹脂（B）が5-スルホン酸ナトリウム塩-1, 3-イソフタル酸残基15～100モル%とテレフタル酸、イソフタル酸および2, 6-ナフタレンジカルボン酸から選ばれる少なくとも1種類のジカルボン酸残基85～0モル%と、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオールおよび1, 8-オクタンジオールから選ばれる少なくとも1種類のアルキレンジオールを主成分とするジオール残基からなることを特徴とする請求項1に記載の変性層状珪酸塩（C）。

【請求項3】 変性層状珪酸塩（C）のX線解析で測定される層間長さが変性前の層状珪酸塩（A）の層間長さの2倍以上であることを特徴とする請求項1～2のいずれかに記載の変性層状珪酸塩（C）。

【請求項4】 層状珪酸塩（A）100重量部と、スルホン酸金属塩基を置換基に持つ芳香族ジカルボン酸残基15～100モル%とその他のジカルボン酸残基85～0モル%とからなるジカルボン酸残基と、アルキレングリコール残基20～100モル%とその他のジオール残基80～0モル%とからなるジオール残基を有するポリエステル樹脂（B）20～1000重量部とを水中で混合したのち、乾燥することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の変性層状珪酸塩（C）の製造方法。

【請求項5】 スルホン酸金属塩基を置換基に持つ芳香族ジカルボン酸残基を、ジカルボン酸残基の0.01～10モル%共重合し、層状珪酸塩を0.01～10wt%含有するポリエステル樹脂組成物であって、層状珪酸塩の含有量をw（wt%）とした時、10mm<sup>3</sup>あたりに、長径の長さ150μm以上の層状珪酸塩凝集体の数が10w未満であることを特徴とするポリエステル樹脂組成物（D）。

【請求項6】 請求項1～3のいずれかに記載の変性層状珪酸塩（C）とポリエステル樹脂の原料を混合し、熔融重縮合反応を行うことにより得られることを特徴とする請求項5に記載のポリエステル樹脂組成物（D）の製造方法。

【請求項7】 請求項1～3に記載の変性層状珪酸塩（C）と、ジアルキルテレフタレート、ジアルキルイソフタレートおよび2, 6-ジアルキルナフタレートから選ばれる少なくとも1種類を主成分とするジカルボン酸

ジアルキルエステル成分と、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオールおよび1, 8-オクタンジオールから選ばれる少なくとも1種類のアルキレンジオールを主成分とするジオール成分を混合し、エステル交換および、熔融重縮合を行うことを特徴とする請求項6に記載のポリエステル樹脂組成物（D）の製造方法。

【請求項8】 請求項1～3に記載の変性層状珪酸塩（C）と、テレフタル酸、イソフタル酸および2, 6-ナフタレンジカルボン酸から選ばれる少なくとも1種類を主成分とするジカルボン酸と、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオールおよび1, 8-オクタンジオールから選ばれる少なくとも1種類のアルキレンジオールを主成分とするジオール成分を混合し、エステル化および、熔融重縮合を行うことを特徴とする請求項6に記載のポリエステル樹脂組成物（D）の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、変性された層状珪酸塩の製造方法および、その層状珪酸塩を含有するポリエステル樹脂に関し、更に詳しくは、特定のポリエステルを利用した変性層状珪酸塩の製造方法とその変性層状珪酸塩を微分散化させることで透明性を損なうことなく、機械的強度やガスバリア性を向上させたポリエステル樹脂組成物とその製造方法に関する。

## 【0002】

【発明の技術的背景】従来より層状珪酸塩を構成する珪酸塩層に有機高分子材料を挿入した複合材料を得ようとする試みがなされていた。例えば、複合材料の一つとして膨潤性粘土鉱物を構成する珪酸塩層に、必要に応じて、アルキルアミン系の膨潤化剤を処理して、更にモノマーを含浸させ重合することを特徴とする粘土鉱物・ポリアミド樹脂組成物がある。（特公昭58-35211号公報、特公昭58-35542号公報）。また、特開昭62-74957号公報にはポリアミドの高分子鎖の一部と珪酸塩層がイオン結合してなる複合材料としては、層状珪酸塩を構成する珪酸塩層の厚さが7～12Åで相関距離が30Å以上である珪酸塩層にポリアミドを含む樹脂を混入し、ポリアミドの高分子鎖の一部と珪酸塩層がイオン結合してなる複合材料も報告されているが、これらの方法をポリアミド以外に应用することは難しかった。

【0003】層状珪酸塩を含有する飽和ポリエステル樹脂に関する技術としては、層状珪酸塩をエチレングリコールに膨潤させ、ポリエステルの加え、解重合させたのち、再び重合するという方法が提案されている（特開平10-36555号公報）。しかしながら、この方法を

用いてポリエステル樹脂組成物を製造したとしても、層状珪酸塩の分散状態は良好とはいえなかった。

【0004】また、特開平9-295810号公報には、ポリオレフィン系アイオノマーと層状珪酸塩を水中で混合し、乾燥することにより層状珪酸塩の層間距離を広げた複合材料が得られることが提案されている。しかしながら、この方法の知見をポリエステルに应用することは困難であった。

【0005】

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術に鑑みてなされたものであって、ポリエステル樹脂において高度に分散せしめることができる変性層状珪酸塩の製造方法、層状珪酸塩を含有しながら透明性を損なうことなく、ガスバリア性、機械的強度を向上させたポリエステル樹脂組成物およびその製造方法を提供することを目的としている。

【0006】

【発明の概要】本発明に係る変性層状珪酸塩は、層状珪酸塩(A)100重量部と、スルホン酸金属塩基を置換基に持つ芳香族ジカルボン酸残基15~100モル%とその他のジカルボン酸残基85~0モル%とからなるジカルボン酸残基と、アルキレングリコール残基20~100モル%とその他のジオール残基80~0モル%とからなるジオール残基を有するポリエステル樹脂(B)20~1000重量部とからなることを特徴とする。

【0007】上記ポリエステル樹脂(B)は5-スルホン酸ナトリウム塩-1, 3-イソフタル酸残基15~100モル%とテレフタル酸、イソフタル酸および2, 6-ナフタレンジカルボン酸から選ばれる少なくとも1種類のジカルボン酸残基85~0モル%と、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオールおよび1, 8-オクタンジオールから選ばれる少なくとも1種類のアルキレングリコールを主成分とするジオール残基からなることが好ましい。

【0008】また、本発明の変性層状珪酸塩(C)のX線解析で測定される層間長さがもとの層状珪酸塩(A)の層間長さの2倍以上であることが好ましい。

【0009】本発明に係る変性層状珪酸塩(C)の製造方法は、層状珪酸塩(A)100重量部と、スルホン酸金属塩基を置換基に持つ芳香族ジカルボン酸残基15~100モル%とその他のジカルボン酸残基85~0モル%とからなるジカルボン酸残基と、アルキレングリコール残基20~100モル%とその他のジオール残基80~0モル%とからなるジオール残基を有するポリエステル樹脂(B)20~1000重量部とを水中で混合したのち、乾燥することによって特徴とする。

【0010】また、本発明のポリエステル樹脂組成物(D)は、スルホン酸金属塩基を置換基に持つ芳香族ジ

カルボン酸残基を、ジカルボン酸残基の0.01~10モル%共重合し、層状珪酸塩を0.01~10wt%含有するポリエステル樹脂組成物であって、層状珪酸塩の含有量をw(wt%)とした時、10mm<sup>3</sup>あたりに、長径の長さ150μm以上の層状珪酸塩凝集体の数が10w未満であることを特徴とする。

【0011】本発明のポリエステル樹脂組成物(D)の製造方法は、前記変性層状珪酸塩(C)とポリエステル樹脂の原料を混合し、熔融重縮合反応を行うことを特徴とする。また、上記製造方法としては、変性層状珪酸塩(C)とジアルキルテレフタレート、ジアルキルイソフタレートおよび2, 6-ジアルキルナフタレートから選ばれる少なくとも1種類を主成分とするジカルボン酸ジアルキルエステル成分と、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオールおよび1, 8-オクタンジオールから選ばれる少なくとも1種類のアルキレングリコールを主成分とするジオール成分を混合し、エステル交換および、熔融重縮合反応を行うことが好ましい。

【0012】あるいは、変性層状珪酸塩(C)とテレフタル酸、イソフタル酸および2, 6-ナフタレンジカルボン酸から選ばれる少なくとも1種類を主成分とするジカルボン酸と、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオールおよび1, 8-オクタンジオールから選ばれる少なくとも1種類のアルキレングリコールを主成分とするジオール成分を混合し、エステル化および、熔融重縮合を行うことが好ましい。

【0013】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係る変性層状珪酸塩およびその製造方法と、層状珪酸塩を含むポリエステル樹脂組成物およびその製造方法について具体的に説明する。

【0014】変性層状珪酸塩およびその製造方法

本発明に係る変性層状珪酸塩(C)は、層状珪酸塩(A)100重量部と、スルホン酸金属塩基を置換基に持つ芳香族ジカルボン酸残基15~100モル%とその他のジカルボン酸残基85~0モル%とからなるジカルボン酸残基と、アルキレングリコール残基20~100モル%とその他のジオール残基80~0モル%とからなるジオール残基を有するポリエステル樹脂(B)20~1000重量部とからなることを特徴とし、層状珪酸塩(A)とポリエステル樹脂(B)を水中で混合したのち、乾燥することにより得られる。

【0015】本発明の製造方法で用いる層状珪酸塩

(A)とは、水中で膨潤する性質を有する層状珪酸塩であれば特に限定されず、具体的には、モンモリロナイト、サポナイト、バイデライト、ノントロナイト、ヘク

トライト、ステイブンサイト等のスメクタイト系粘土鉱物やバーミキュライト、ハロサイト、マイカなどがあり、天然のものでも合成されたものでもよい。さらにまた、膨潤性フッ素マイカ等も挙げられる。なかでもスメクタイト系層状珪酸塩が好ましい。

【0016】本発明で用いるポリエステル樹脂(B)は、スルホン酸金属塩基を置換基に持つ芳香族ジカルボン酸残基15~100モル%とその他のジカルボン酸残基85~0モル%とからなるジカルボン酸残基と、アルキレングリコール残基20~100モル%とその他のジ10 オール残基80~0モル%とからなるジオール残基を有する。スルホン酸金属塩基を置換基に持つ芳香族ジカルボン酸残基は、好ましくは20~85モル%、より好ましくは30~70モル%であり、また、アルキレングリコール残基は、好ましくは80モル%以上、より好ましくは90モル%以上である。

【0017】ここで用いるスルホン酸金属塩基を置換基に持つ芳香族ジカルボン酸残基の金属の種類としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウムなどのアルカリ金属、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、20 ストロニウムなどのアルカリ土類金属やアルミニウム、亜鉛などが挙げられ、中でも、リチウム、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属が好ましく、ナトリウムがより好ましい。

【0018】また、スルホン酸金属塩基を置換基に持つ芳香族ジカルボン酸残基としては、スルホン酸金属塩-テレフタル酸残基、スルホン酸金属塩-イソフタル酸残基、スルホン酸金属塩-ナフタレンジカルボン酸残基等が挙げられ、これらの中では5スルホン酸ナトリウム塩-1, 3-イソフタル酸残基、2-スルホン酸ナトリウム塩-テレフタル酸残基、3-スルホン酸ナトリウム塩-2, 6-ナフタレンジカルボン酸残基が特に好まし30 い。

【0019】その他のジカルボン酸残基としては、テレフタル酸残基、イソフタル酸残基、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸残基、4, 4'-スルホンビス安息香酸残基、4, 4'-スルフィドビス安息香酸残基、4, 4'-オキシビス安息香酸残基、2, 6-ナフタレンジカルボン酸残基、2, 7-ナフタレンジカルボン酸残基、1, 4-ナフタレンジカルボン酸残基、炭素数2~40 12の脂肪族または脂環族ジカルボン酸残基から選ばれる少なくとも1種類のジカルボン酸残基が挙げられ、これらの中では、テレフタル酸残基、イソフタル酸残基、2, 6-ナフタレンジカルボン酸残基が好ましい。

【0020】本発明で用いるポリエステル樹脂(B)におけるジオール残基はアルキレングリコール残基20~100モル%とその他のジオール残基80~0モル%とから構成される。アルキレングリコール残基としては、エチレングリコール残基、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール残基、1, 4-ブタンジオー50

ール残基、1, 4-ブタンジオール残基、1, 5-ペンタンジオール残基、1, 6-ヘキサンジオール残基、1, 8-オクタンジオール残基、ネオペンチルグリコール残基などの脂肪族ジオール残基やジエチレングリコール残基、トリエチレングリコール残基などの脂肪族ジオールの縮合体残基が挙げられる。

【0021】また、その他のジオールの残基としては、1, 4-シクロヘキサジメタノール残基などの脂環族ジオール残基や1, 4-ベンゼンジメタノール残基、1, 3-ベンゼンジメタノール残基、ハイドロキノン残基、レゾルシン残基、4, 4'-ビフェノール残基、ビスフェノールA残基、ビスフェノールS残基、ビスフェノールフルオレン残基、4, 4'-オキシビスヒドロキシフェニル残基、4, 4'-スルフィドビスヒドロキシフェニル残基などの芳香族ジオール残基や、これらの脂環族、芳香族ジオールにアルキレンオキサイドが付加した残基、例えば、レゾルシンアルキレンオキサイド付加体残基、ビスフェノールAアルキレンオキサイド付加体残基、ビスフェノールSアルキレンオキサイド付加体残基などのジオール残基から選ばれる少なくとも1種類のジオール残基が挙げられる。

【0022】さらにポリエステル樹脂(B)は、本発明の目的を損なわない範囲であれば、3個以上のカルボキシル基を有する多官能カルボン酸類、または3個以上のヒドロキシ基を有する多官能ジオールから導かれる単位を含有していてもよく、たとえばトリメシン酸、無水ピロメリット酸などの多官能カルボン酸類、グリセリン、1,1,1-トリメチロールメタン、1,1,1-トリメチロールエタン、1,1,1-トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどの多官能ジオール類から導かれる単位を含有していてもよい。例えばこれらの多官能のカルボン酸類、多官能のジオール類は、ポリエステル樹脂(B)の5モル%以下、好ましくは3モル%~0. 1モル%の場合がある。

【0023】本発明のポリエステル樹脂(B)は、5-スルホン酸ナトリウム塩-1, 3-イソフタル酸残基15~100モル%、好ましくは20~85モル%、より好ましくは30~70モル%と、テレフタル酸残基、イソフタル酸残基および2, 6-ナフタレンジカルボン酸残基から選ばれる少なくとも1種類のジカルボン酸残基85~0モル%、好ましくは80~15モル%、より好ましくは70~30モル%と、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオールおよび1, 8-オクタンジオールから選ばれる少なくとも1種類のアルキレンジオールを80モル%以上、好ましくは90モル%以上のジオール残基からなることが特に好ましい。

【0024】上記のポリエステル樹脂(B)は、ポリエチレンテレフタレートなどの通常のポリエステル樹脂を

製造するのに一般的に採用されているいずれの方法に準じて製造してもよいが、その中でも熔融重縮合により製造する方法が経済的に好ましい。熔融重縮合の方法としては、まず、スルホン酸金属塩基を置換基に持つ芳香族ジカルボン酸および所望により他のジカルボン酸または、その低級アルコールエステルからなるジカルボン酸原料と、アルキレングリコールを主体とするジオール原料とをエステル化反応または、エステル化交換反応させて、低重合体を製造する。

【0025】エステル化反応の方法としては、スルホン酸金属塩基を置換基に持つ芳香族ジカルボン酸および所望により他のジカルボン酸からなるジカルボン酸原料と、アルキレングリコールを主体とするジオール原料とを、通常180～260℃の温度で加圧下のもと脱水縮合を行う方法が挙げられる。エステル交換反応の方法としては、スルホン酸金属塩基を置換基に持つ芳香族ジカルボン酸および所望により他のジカルボン酸からなるジカルボン酸の低級アルコールエステルと、アルキレングリコールを主体とするジオール原料とを、180～260℃の温度で酢酸マンガンの存在下に低級アルコールを留出しながらエステル交換を行う方法が挙げられる。

【0026】いずれの場合においても、ジカルボン酸成分に対し、2倍当量以上のジオール成分を反応させ、低重合体を製造するのが、重縮合速度、得られるポリエステルの重合度の点から好ましい。

【0027】次にこの低重合体を通常260～290℃の温度で、二酸化ゲルマニウム、三酸化アンチモンなどの重合触媒の存在下に、1 Torr以下の減圧下にてジオールを留出しながら1～6時間かけて熔融重縮合を行い、ポリエステル樹脂(B)を得る。このようにして得られるポリエステル樹脂(B)の25℃、 $\alpha$ -クロロフェノール中で測定される極限粘度は、特に限定されるものではないが、通常0.05～dl/g、好ましくは0.1～1.0 dl/gである。

【0028】本発明の変性層状珪酸塩(C)の製造方法は、上記の層状珪酸塩(A)100重量部と上記のポリエステル樹脂(B)20～1000重量部とを水中で混合したのち、乾燥することを特徴とする。層状珪酸塩(A)とポリエステル樹脂(B)を混合させる時に用いる水の量は、通常、(A)と(B)の合計重量の1～50倍、好ましくは4～20倍の範囲である。このような範囲より水が少ない場合、層状珪酸塩やポリエステル樹脂が水に対し分散しにくく、十分に混合されない。また、この時用いる水の温度は任意であるが、5℃～80℃の範囲で行うのが好ましい。また、混合時間は10分～5時間、好ましくは30分～2時間の範囲で行われる。

【0029】次に、混合された水分散液を乾燥し、変性層状珪酸塩を得る。乾燥する方法も、公知の方法を用い

ることが出来、例えば、加温して、減圧乾燥する方法や凍結させて減圧乾燥する方法が挙げられるが、本製造方法では、凍結乾燥させることが好ましい。凍結乾燥の方法としては、(A)と(B)が混合した水混合液を-20℃～-200℃の範囲に急冷し、得られた固体を10 Torr以下の減圧下で水を相分離させながら、乾燥させる。このような方法を用いると、得られる変性層状珪酸塩(C)の形状は多孔体となり、粉碎しやすく、好ましい。

【0030】また、このような方法で得られた変性層状珪酸塩(C)のX線解析で測定される層間長さはもとの層状珪酸塩の層間長さの2倍以上であることが好ましい。このような変性層状珪酸塩を用いると、樹脂に対する分散性が向上する。

【0031】ポリエステル樹脂組成物および製造方法  
本発明のポリエステル樹脂組成物は、スルホン酸金属塩基を置換基に持つ芳香族ジカルボン酸残基をジカルボン残基の0.01～10モル%共重合し、層状珪酸塩無機部を0.01～10wt%含有するポリエステル樹脂組成物であって、層状珪酸塩無機部の含有量をw(wt%)とした時、10mm<sup>3</sup>あたりに、長径の長さ150μm以上の層状珪酸塩凝集体の数が10w未満であることを特徴とするポリエステル樹脂組成物(D)である。

【0032】このようなポリエステル樹脂組成物は、変性層状珪酸塩(C)とポリエステル樹脂の原料を混合し、熔融重縮合反応を行うことにより得られる。このとき添加する変性層状珪酸塩(C)は、粒径1mm以下、好ましくは、100μm以下に粉碎されていることが好ましい。

【0033】ポリエステル樹脂の原料としては、目的とするポリエステル樹脂組成物の熔融重縮合に用いる原料であれば特に限定されない。所定のジカルボン酸または、その低級アルコールエステルからなるジカルボン酸原料と、所定のジオール原料とをエステル化反応または、エステル化交換反応させて、低重合体を製造する際に変性層状珪酸塩(C)を混合する。

【0034】ここで、ジカルボン酸原料としてはテレフタル酸、イソフタル酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-スルホンビス安息香酸、4,4'-スルフィドビス安息香酸、4,4'-オキシビス安息香酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、炭素数2～12の脂肪族または脂環族ジカルボン酸またはこれらの低級アルキルエステルから選ばれる少なくとも1種類のジカルボン酸あるいはジカルボン酸エステルが挙げられる。中でもテレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸またはこれらの低級アルキルエステルが好ましい。

【0035】また、ジオール原料としてはエチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパン

ジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 8-オクタンジオール、ネオペンチルグリコールなどの脂肪族ジオールやジエチレングリコール、トリエチレングリコールなどの脂肪族ジオールの縮合体、1, 4-シクロヘキサジメタノールなどの脂環族ジオール、1, 4-ベンゼンジメタノール、1, 3-ベンゼンジメタノール、ヒドロキノン、レゾルシン、4, 4'-ビフェノール、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールフルオレン、4, 4'-オキシビスヒドロキシフェニル、4, 4'-スルフィドビスヒドロキシフェニルなどの芳香族ジオールや、これらの脂環族、芳香族ジオールにアルキレンオキサイドの付加物、例えば、レゾルシンアルキレンオキサイド付加体、ビスフェノールAアルキレンオキサイド付加体、ビスフェノールSアルキレンオキサイド付加体などのジオールから選ばれる少なくとも1種類のジオールが挙げられる。これらの中では、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 8-オクタンジオールが好ましい。

【0036】さらにポリエステル樹脂(D)は、本発明の目的を損なわない範囲であれば、3個以上のカルボキシル基を有する多官能カルボン酸類、または3個以上のヒドロキシ基を有する多官能ジオールから導かれる単位を含有していてもよく、たとえばトリメチン酸、無水ピロメリット酸などの多官能カルボン酸類、グリセリン、1,1,1-トリメチロールメタン、1,1,1-トリメチロールエタン、1,1,1-トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどの多官能ジオール類から導かれる単位を含有していてもよい。例えばこれらの多官能のカルボン酸類、多官能のジオール類は、ポリエステル樹脂(D)の5モル%以下、好ましくは3~0.1モル%の場合がある。

【0037】エステル化反応の方法としては、前記のジカルボン酸とジオールと、変性層状珪酸塩(C)とを混合し、180~260℃の温度で加圧下のもと脱水縮合を行う方法が挙げられる。エステル交換反応の方法としては、前記のジカルボン酸の低級アルコールエステルとジオールと変性層状珪酸塩(C)とを混合し、180~260℃の温度で酢酸マンガンの存在下に低級アルコールを留出しながらエステル交換を行う方法が挙げられる。

【0038】いずれの場合においても、ジカルボン酸成分に対し、2倍当量以上のジオール成分を反応させて低重合体を製造するのが、重縮合速度、得られるポリエステルの重合度の点から好ましい。

【0039】次にこの低重合体を260~290℃の温度で、二酸化ゲルマニウム、三酸化アンチモンなどの重合触媒の存在下に、1 Torr以下の減圧下にてジオールを

留出しながら1~6時間かけて熔融重縮合を行い、ポリエステル樹脂(D)を得ることができる。前記ポリエステル樹脂(D)は、所望により、熔融重縮合に引き続いて予備結晶化、固相重合を行ったものでもよい。予備結晶化は通常80~210℃の温度下に約1~300分保つことにより行われる。また、固相重合は通常180~230℃の温度で行われる。

【0040】このようにして得られたポリエステル樹脂(D)の25℃、o-クロロフェノール中で測定した極限粘度は、特に限定されるものではないが、通常0.1~2.0 dl/g、好ましくは0.4~1.5 dl/gである。

【0041】上記のように、変性層状珪酸塩の存在下で、モノマーから重縮合を行うことで、層状珪酸塩層間に存在するポリエステルとエステル交換が起こると考えられ、結果として層状珪酸塩の分散状態が良好なポリエステル樹脂組成物(D)を得ることができると考えられる。

【0042】このようにして得られたポリエステル樹脂組成物(D)は、スルホン酸金属塩基を置換基に持つ芳香族ジカルボン酸残基が、ジカルボン残基の0.01~10モル%の範囲で共重合され、層状珪酸塩無機部を0.01~10wt%含有するポリエステル樹脂組成物であることを特徴とする。また、本発明のポリエステル樹脂組成物は層状珪酸塩無機部の含有量をw(wt%)とした時、10mm<sup>3</sup>あたりに、長径の長さ150μm以上の層状珪酸塩凝集体の数が10未満であることを特徴とする。なお、層状珪酸塩凝集体の数は、フィルムを偏光顕微鏡で観察することで、異物の数として評価できる。

【0043】また、本発明のポリエステル樹脂組成物(D)は、安定剤、着色防止剤など何ら支障なく用いることができる。例えば、安定剤や着色防止剤としては、トリメチルリン酸やジフェニルリン酸などのリン酸エステル化合物やリン酸、亜リン酸、亜リン酸エステル化合物さらには、ヒンダードフェノール化合物などが例示される。更に、必要に応じて、紫外線吸収剤や帯電防止剤などの他の添加剤を含有してもよい。また、他のポリエステル樹脂などの熱可塑性樹脂とのブレンドなどについても何ら妨げるものではない。

【0044】

【発明の効果】本発明に係る変性層状珪酸塩の製造方法により、ポリエステル樹脂に対し分散性の優れた層状珪酸塩を得ることが出来る。この変性層状珪酸塩の存在下に熔融重縮合を行ったポリエステル樹脂組成物は、未変性の層状珪酸塩の存在下に熔融重縮合を行ったポリエステル樹脂組成物に比べ、ガスバリア性、外観、機械的強度に優れるため、中空成形容器、包装用フィルムなどに幅広く用いることができる。特に長期保存においても内容物の風味を損ないにくい中空成形容器に好適である。

【0045】

【実施例】次に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

#### 【0046】

【製造例】[ポリエステル樹脂(B)の製造例] ジメチルテレフタレート 77.7g (0.4モル)、5-スルホン酸ナトリウム-1, 3-イソフタル酸ジメチル 118.5g (0.4モル)、エチレングリコール 109.3g (1.76モル)、酢酸マンガン4水和物 0.12gを、攪拌装置、留出管を装備した反応器に仕込んだ。留出管は真空ポンプと減圧調整器からなる真空装置に接続されており、蒸発物を留去可能な構造となっ

ている。  
【0047】まず、反応器を十分に窒素置換を行った後、常圧窒素雰囲気下にて、190℃で1時間、ついで200℃で1時間、次いで210℃で1時間搅拌を行い、メタノールを留去しながらエステル交換反応を行った。室温まで冷却したのち、得られた化合物に二酸化ゲルマニウム 0.06gをエチレングリコール 2.6gとともに添加し、十分に窒素置換をした。そして常圧窒素気流下220℃で固体を溶解させ、260℃まで80分かけて昇温させたのち、そのまま1時間搅拌を行った後、真空ポンプを作動させ、1 Torrまでの減圧を行い、エチレングリコールを留出させながら、2時間重縮合を行った。以上のような重縮合反応後、系内に窒素ガスを導入して、常圧に戻し、反応容器から重合体を取り出し、ポリエステル樹脂(B)を得た。

【0048】[変性層状珪酸塩(C)の製造例] 層状珪酸塩(A) (モンモリロナイト、クニミネ工業(株)製クニピアF) 2.5gに対し、ポリエステル樹脂

(B) 10gを水200gに溶解させ、2時間搅拌を続けた。その後、得られたゼリー状の物質をドライアイス-アセトン冷媒を用い急冷し凍結体を得た。その凍結体を室温、1 Torrの減圧下に168時間放置、乾燥することにより、変性層状珪酸塩(C)を得た。

【0049】この変性層状珪酸塩(C)についてX線分析を行ったところ、層間平均長さは3.0Åであり、もとの層状珪酸塩(A)の層間平均長さ12.6Åに比べ、約2.4倍に広がっていた。

#### 【0050】

【実施例1】ジメチルテレフタレート 62.1g (0.32モル)、エチレングリコール 43.5g (0.7モル)、ポリエステル樹脂組成物中の層状珪酸塩無機分が2wt%となるように変性層状珪酸塩(C) 6.68g (層状珪酸塩無機分重量1.33g)、酢酸マンガン4水和物 0.04gを、攪拌装置、留出管を装備した反応器に仕込んだ。

【0051】反応器を十分に窒素置換を行った後、常圧窒素雰囲気下にて、190℃で1時間、ついで200℃で2時間搅拌を行い、メタノールを留去しながらエステル交換反応を行った。得られた化合物に二酸化ゲルマニ

ウム 0.02gをエチレングリコール 0.83gとともに添加し、十分に窒素置換をした。そして常圧窒素気流下220℃で化合物を溶解させ、260℃まで80分かけて昇温させたのち、そのまま30分間搅拌を行った後、真空ポンプを作動させ、1 Torrまでの減圧を行い、そのまま2時間重縮合を行った。以上のような重縮合反応後、系内に窒素ガスを導入して、常圧に戻し、反応容器から重合体を取り出し、ポリエステル樹脂組成物のペレットを得た。更に、得られたペレットを窒素気流下170℃、2時間および210℃、24時間の条件で固相重合を行い、ポリエステル樹脂組成物(D1)を得た。結果を表1に示す。

#### 【0052】

【実施例2】原料にジメチルテレフタレート 48.5g (0.25モル)、エチレングリコール 34.2g (0.55モル)、ポリエステル樹脂組成物中の層状珪酸塩無機分が1wt%となるように変性層状珪酸塩(C) 2.53g (層状珪酸塩無機分重量0.51g)、を用いた以外は、実施例1と同様に製造を行い、ポリエステル樹脂組成物(D2)を得た。結果を表1に示す。

#### 【0053】

【比較例1】原料にジメチルテレフタレート 97.1g (0.5モル)、エチレングリコール 68.3g (1.1モル)、ポリエステル樹脂組成物中の層状珪酸塩無機分が2wt%となるように層状珪酸塩(A) (モンモリロナイト) 1.91gを用いた以外は、実施例1と同様に製造を行い、ポリエステル樹脂組成物(E1)を得た。結果を表1に示す。

#### 【0054】

【比較例2】原料にジメチルテレフタレート 98.7g (0.51モル)、5-スルホン酸ナトリウム-1, 3-イソフタル酸ジメチル 2.44g (0.0083モル)、エチレングリコール 68.3g (1.1モル)、ポリエステル樹脂組成物中の層状珪酸塩無機分が1wt%となるように層状珪酸塩(A) 1.01gを用いた以外は、実施例1と同様に製造を行い、ポリエステル樹脂組成物(E2)を得た。結果を表1に示す。

#### 【0055】

【比較例3】原料にジメチルテレフタレート 97.1g (0.5モル)、エチレングリコール 68.3g (1.1モル)のみを用いた以外は、実施例1と同様に製造を行い、ポリエステル樹脂組成物(E3)を得た。結果を表1に示す。

【0056】[ポリエステル樹脂組成物の顕微鏡観察] 加熱温度280℃、冷却温度0℃で圧縮成形を行い、厚さ約100μmのフィルムを得た。このフィルムについて、偏光顕微鏡クロスニコル下で体積10mm<sup>3</sup> (約面積1cm<sup>2</sup>) について観察し、長径が150μm以上の白く鱗片状に認識できる異物の数を計測した。



【0057】 [ポリエステル樹脂組成物のガスバリア性] 加熱温度280℃、冷却温度0℃で圧縮成形を行い、厚さ約100 $\mu$ mのフィルムを得た。このフィルムに対し、二酸化炭素透過係数をガス透過率測定装置GPM-250（ジーエルサイエンス（株）製）を用いて25℃で測定し、この値で評価した。

【0058】 [ポリエステル樹脂組成物の弾性率] 加熱温度280℃、冷却温度0℃で圧縮成形を行い、厚さ約0.5mmのプレスシートを得た。プレスシートより得たダンベル型試料について23℃、50%RHの条件下

において歪み速度100%/min. で引張試験を行い、ヤング率で評価を行った。

【0059】 [ポリエステル樹脂組成物の外観] 加熱温度280℃、冷却温度0℃で圧縮成形を行い、厚さ約100 $\mu$ mのフィルムを得た。このフィルムについて異物混入の有無を目視で行い、外観の評価とした。

評点： 異物感無し：○、異物感有り：×

【0060】

【表1】

実施例 表1

			実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3
組成	酸殘基	TA(mol%)	96.8	98.4	100	98.4	100
		SO <sub>3</sub> Na-IA (mol%)	3.2	1.6	0	1.6	0
	シオール殘基	EG(mol%)	100	100	100	100	100
	層状珪酸塩無機部 (wt%)		2	1	2	1	0
異物数(個/10mm <sup>2</sup> )			0	0	397	291	0
PCO <sub>2</sub> (cc mm/m <sup>2</sup> atm day)			10.4	16.3	17.1	18.2	26
YM(MPa)			2270	2130	1980	2020	1830
異物感			○	○	×	×	○

表中、TAはテレフタル酸残基を、SO<sub>3</sub>Na-IAは5-スルホン酸ナトリウム-1,3-イソフタル酸残基を、EGはエチレングリコール残基を示す。